

알루미늄-공기 단위전지의 수소발생속도

심은기[†] · 도철훈 · 문성인 · 황영기*

한국전기연구원 전지연구그룹, * 경남대학교 화학공학과
(2001년 8월 29일 접수: 2001년 9월 27일 채택)

Hydrogen Evolution Rates of the Aluminum-Air Unit Cell

Eun-Gi Shim[†], Chil-Hoon Doh, Seong-In Moon and Young-Gi Hwang*

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received August 29, 2001 : Accepted September 27, 2001)

초 록

KOH 강염기성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 단위전지에서 합금원소, 전해질에 첨가하는 억제제의 종류, 억제제의 농도, 전해질 온도, KOH 농도, 방전전류밀도 등을 변화시키면서 수소발생속도를 측정하였으며, 각 실험 변수들이 미치는 영향에 대해 조사하였다. 전해질 용액에 ZnO를 포화농도로 첨가하면 첨가하지 않은 경우에 비해 수소발생속도를 50% 정도로 억제시킬 수 있는 반면에, ZnAc(Zinc Acetate)는 반응억제제로서 역할을 하지 못하였다. KOH 농도와 전해질온도가 높을수록 ZnO의 반응속도 억제효과가 상승하였다. 알루미늄의 수소발생속도는 KOH 농도와 전류밀도에 대해 1차선형 증가함수의 경향을 가지며, 온도에 대해 지수형 증가함수로 나타났다.

Abstract : In an aluminum-air unit cell used alkaline solution, Hydrogen evolution rates were investigated for the observation of the effects of alloy element, inhibitor and its concentration in electrolyte, KOH concentration, solution temperature, and current density loaded to cell. Hydrogen evolution rates were reduced up to 50% by saturating the solution with ZnO, while ZnAc(Zinc Acetate) did not work as inhibitor. The inhibition effect of ZnO increased with increasing the KOH concentration and solution temperature. They were linearly increased with the KOH concentration and current density in first order and exponentially increased with the solution temperature.

Key words : Aluminium-air battery, Hydrogen evolution rate, Alloy, Inhibitor

1. 서 론

금속-공기 전지의 음극용 물질로서 리튬, 알루미늄, 아연, 철 등이 사용되는데, 이 중 알루미늄과 아연의 응용 가능성이 가장 높은 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 알루미늄은 부존량이 금속성분 중 3번째로 많고 낮은 상당중량(8.99 g/equiv)을 가지며, 이론적 에너지밀도(8,076 Wh/kg)가 높아 전극으로서 활용 가치가 우수하다. NaCl과 같은 중성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 전지는 출력밀도가 낮아 가정용이나 해저용 에너지원으로 활용이 가능하며, KOH와 같은 강염기성 전해질을 사용하면 출력밀도가 매우 높아 동력기관을 대체할 수 있는 에너지원으로 활용이 가능하다. 강염기성 전해질을 사용하는 고효율전지는 공기전극의 손상이 적은 것으로 보고되고 있으나^{3,4)} 알루미늄전극의 소모가 크며, 수소발생이 많은 문제점을 가지고 있다.⁵⁾ Despic 등^{3,4)}에 의하면 강염기성 전해질을 알루미늄-공기 전지에 사용할 경우는 알루미늄 표면의 산화막이 제거되어 전극반

응 저하와 같은 문제가 발생하지 않는 것으로 판명되었다. Bockstie 등⁵⁾에 의하면 강염기성 전해질에 순수 알루미늄 금속을 전극으로 사용할 경우에는 알루미늄 표면에서의 수소발생이 과대해지고, 이 수소발생에 따른 에너지 소모가 상당한 것으로 보고되고 있다. 또한 강염기성 전해질을 사용할 경우에는 알루미늄 전극의 반응속도가 너무 빨라 연료전극의 소모가 지나치다는 문제점이 지적되고 있다. 최근 보고에 의하면 전극반응속도를 적절히 조절하기 위해 전극을 합금으로 사용⁶⁾하거나 용해 억제제를 첨가⁷⁾하는 방법이 소개된 바가 있다.

알루미늄의 전극반응속도를 억제 또는 조절하기 위한 연구는 주로 순수 알루미늄 대신에 알루미늄 합금을 사용하는 방법에 바탕을 두고 진행되었다. 알루미늄과 알루미늄 합금은 순도나 생산과정, 합금원소량 및 사용목적 등에 따라 분류하고 있다. 알루미늄에 특정성분의 합금원소를 첨가하면 경도, 강도, 전열성 등과 같은 기계적 성질과 내식성 등과 같은 공업적 성질이 크게 향상되는 합금을 얻을 수 있다. 알루미늄에 첨가하는 주요 합금원소로는 Cu, Mg, Zn, Si, Mn 등이 있다. Mn을 첨가하면 강도를 증가시키고 Mg과 Si를 첨가하면 내식성과 강인성을

[†]E-mail: egshim@hanmail.net

향상시키며 Cu, Zn, Mg 등을 첨가하면 고력 알루미늄 합금이 된다.⁸⁾ 많은 연구자들은 음극의 전극반응속도를 적절히 억제시키기 위해 알루미늄 합금을 사용하였으며, 순수 알루미늄보다 용해속도가 감소한다고 발표하였다.⁹⁻¹¹⁾ 또한 Hori 등¹⁰⁾은 알루미늄의 전극반응속도는 합금성분에 크게 의존한다고 발표하였으며, Albert 등⁷⁾은 57S(97.5%Al, 2%Mg, 0.25%Mn) 합금의 용해속도가 다른 조성의 합금보다 낮아 용해속도를 조절할 수 있는 전극으로 가장 우수하다고 발표하였다. 합금재질을 전극으로 사용할 경우는 노출되는 전극표면을 비교적 활성이 적은 금속착물에 의해 덮어줌으로써 용해반응속도를 억제하고, 방전시에는 막이 벗겨지면서 알루미늄 표면이 노출되어 전류를 발생시킨다는 연구결과가 보고된 바가 있다. Macdonald 등⁶⁾은 강염기 전해질인 4 M KOH 수용액을 사용하고 Ga, In, Tl, Mg 그리고 Mn을 첨가한 알루미늄 합금과 순수한 알루미늄을 음극으로 사용하여, 알루미늄 전극반응의 반응기구, 그리고 전지 특성치의 변화 등에 대해 조사하였으며 합금원소가 수소발생을 억제한다고 하였다.

알루미늄의 전극반응속도를 억제할 수 있는 또 다른 방법으로, 합금을 사용하는 대신에 같은 효과를 거둘 수 있는 반응억제제를 첨가하는 방법을 시도한 연구보고도 상당수가 있다.^{7,12)} 첨가제로 활용될 수 있는 물질로서 ZnO, ZnCO₃, ZnAc(Zinc Acetate), HgCl₂, MgO, Na₂SnO₃ 등이 보고되고 있다. 이 중 Hg계와 Zn계가 수소발생을 크게 낮출 수 있으며 이 중 HgCl₂를 전해질에 충분히 공급시에는 알루미늄 합금에 상응하는 효과¹³⁾를 보였으나 공해물질 사용이라는 문제 외에도 전해질에서 꺼낸 전극이 공기중에서 산소와 급격한 산화반응을 일으켜 전극이 연속적으로 부스러지는 등의 문제를 가져 전해질 첨가제로는 부적합하다고 지적되고 있다. 한편 Zn계 화합물 중 ZnO는 여러 실험보고^{14,15)}에서도 그 우수성을 나타내었으며, 알칼리 전해질에 ZnO를 첨가함으로써 온도증가를 감소시키는데 크게 효과가 있다고 보고하였다. 또한 ZnO가 아연계 첨가제 세가지 중 가장 경제성이 좋으므로 이용률이 클 것으로 판단된다.

본 연구에서는 알루미늄 합금의 종류와 반응억제제의 종류를 변화시키면서 KOH 강염기성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 단위전지에서 부반응인 수소발생속도를 제어할 수 있는 방법을 확인 및 규명하고자 하였다. 순수알루미늄, Mn-Al, Mg-Al, Mg-Si-Al합금을 시험전극으로 선정하고, ZnO, ZnCO₃, ZnAc 등의 아연계 반응억제제를 KOH 전해질에 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대해, 반응시간 경과에 따른 수소발생량을 측정하였다.

수소발생속도는 전하수지에 따라 알루미늄의 전극반응속도와 정량적인 관계를 가지므로, 그 속도식은,

$$-i_{H_2} = \frac{i_{H_2}}{nF} = k_1 C^{n'} OH \quad (1)$$

로 표현할 수 있다.¹⁶⁾

Butler-Volmer식과 Arrhenius식을 결합하면 식 (1)의 반응속도 상수[k₁]는,

$$k_1 = A_a \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (2)$$

로 정리되어 반응속도상수를 온도의존항, 과전압, 그리고 Arrhenius 등의 함수로 대체할 수 있다.¹⁶⁾

식 (1)과 (2)에 나타난 바와 같이 수소발생속도는 Faraday법칙에 따라 부하 전류밀도의 증가에 따라 선형적으로 증가하며 절대온도에 대해 지수적으로 증가할 것으로 예상된다.

2. 실험

시험대상 알루미늄은 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 국산품으로서 제품번호 AA-1050, 3003, 5052, 6061등이며 Table 1에 각각의 표준조성을 수록하였다. AA-1050은 순도가 99.1% 이상인 순수 알루미늄에 해당하며, 3003은 Mn 합금으로서 미량의 Fe, Cu, Si를 함유하고 있다. 5052와 6061은 각각 Mg과 Mg-Si 합금이다. 알루미늄 시험편은 5 cm×5.5 cm 규격으로 절단한 후에 한쪽 면에서 전극반응이 일어나도록 하기 위해 뒷면을 에폭시 수지로 피복시켰다.

수소발생속도 측정을 통하여 알루미늄-공기 단위전지의 전극 반응 특성을 조사할 목적으로 운전온도를 15°C~45°C, KOH 농도를 2M~8M, 억제제종류를 ZnO, ZnCO₃, ZnAc, 억제제의 농도를 0~1.2 wt%, 방전전류밀도를 0 mA/cm²~72.7 mA/cm² 등으로 변화시켰다. 수소발생속도 실험은 25°C, 4 M KOH 전해질에서 수행하였으며, 25 ml의 수소가 발생하는 시간을 측정하여 시료 단위면적당 단위시간당의 발생부피를 산출하였다. 알루미늄 네종류에 대해, 억제제 세종류를 각각 0.6 wt% 첨가한 경우에 대해, 억제제농도를 0.3 wt%에서 0.3 wt% 증분으로 1.2 wt%까지 변화시킨 경우에 대해, KOH 농도를 2M에서 8M까지 변화시킨 경우에 대해 각각 수소발생속도를 측정하여 합금성분의 영향, 억제제종류의 영향, 억제제농도의 영향, OH⁻ 농도의 영향을 조사하였다. 전해질온도의 영향을 조사하기 위해 4 M KOH 용액의 온도를 15°C에서 45°C까지 조절하여 수소발생속도를 측정하였다. 부하전류밀도의 영향에 따른 실험에서는 25°C, 4 M KOH 전해질에 반응억제제를 첨가하지 않은 전해질과 0.5 wt%의 ZnO 억제제를 첨가한 전해질에서 부하전류밀도를 0 mA/cm²에서 72.7 mA/cm²까지 변화시키면서 수소발생속도를 측정하였다.

실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 자동조절 항온수조에 담겨진 상태로 운전함으로써 전지내 전해질의 온도가 일정한 상태로 유지되도록 하였다. 실험전지의 음극과 양극은 Programmable Power Supply (PM 2831, Philips, Netherland)로부터 정전류로 전원을 공급받아 부하가 걸리도록 하였으며, SCE 기준전극에 대한 음극전위, 그리고 운전전극에 공급되는 전류

Table 1. Composition of domestic commercial aluminum

No.	composition [wt%]								
	Al	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	Si	Cr	Ti
AA*-1050	≥99.1	0.05	0.05	0.05	0.4	0.05	≤0.25		0.03
AA-3003	98.5-98		1.0-1.5	0.1	0.7	0.05-0.2	0.6		
AA-5052	96-96.7	2.2-2.8	0.1	0.1	0.4	0.1	0.25	0.15-0.35	
AA-6061	95-97.3	0.8-1.2	0.15	0.25	0.7	0.15-0.4	0.4-0.8	0.04-0.35	0.15

AA : American Aluminum Association

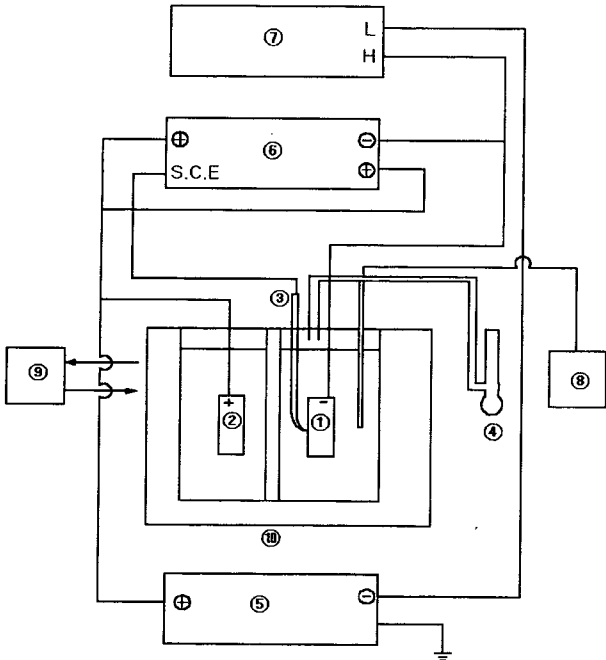


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system of apparatus. ① Working electrode(Al) ② Counter electrode(Pt) ③ SCE(Saturated Calomel Electrode) ④ Bubble meter ⑤ Power supply ⑥ Recorder ⑦ Coulomb meter ⑧ Thermometer ⑨ Water circulator ⑩ Water bath

등은 Double Pen Stripping Recorder (R-22, Rikadenki, Japen)에 기록하였다. 전지의 운전 중에 흐른 전기량은 digital coulomb meter를 연결하여 측정하였으며 전해질의 온도는 digital thermometer를 연결하여 측정하였다. 음극에서 발생하는 수소기체의 생성량은 미터기(Bubble meter)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 합금의 영향

Fig. 2는 25°C, 4 M KOH인 실험조건에서 억제제를 넣지 않은 용액에서 알루미늄 종류별 수소발생속도의 변화거동을 측정하여 도시한 그림이다. 실험 15분 후 Mg-Al합금의 전극표면은 맑은색을 띄었으며, Mn-Al합금과 Mg-Si-Al합금은 실험 초기부터 전극표면이 검은색을 띄었으며 다소 침전을 하기 시작하였다. 반면에 순도가 높은 순수알루미늄은 반응하는 동안 전극표면은 옅은 회색을 띄고 전해질은 맑은색을 유지하였다. 이는 알루미늄의 합금성분의 차이 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 순수알루미늄, Mn-Al합금, Mg-Al합금, Mg-Si-Al합금의 수소발생속도는 각각 0.0079, 0.0091, 0.0088, 0.0101 ml/cm²s로 나타났다. 발생된 수소량은 시간에 따라 서서히 증가하는 형태를 가지지만 그 증가율이 크지 않아 본 연구에서는 시평균값을 산출하여 일정한 값으로 적용하였다. 순수알루미늄이 다른 알루미늄합금에 비해 수소발생속도가 낮게 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 D.D. Macdonald⁶⁾등이 합금성분의 양이 적은 것이 수소발생량을 상대적으로 억제하는데 우수하다고 발표한 결과와 동일한 경향임을 보여주고 있다. 따라서 알루미늄 금속속중에서 저가이면서 합금원소가 적은 순수알루미늄이 Mg 또는 Mn을 포함하는 합금보다 부반응을 억제하는데 효과적임을

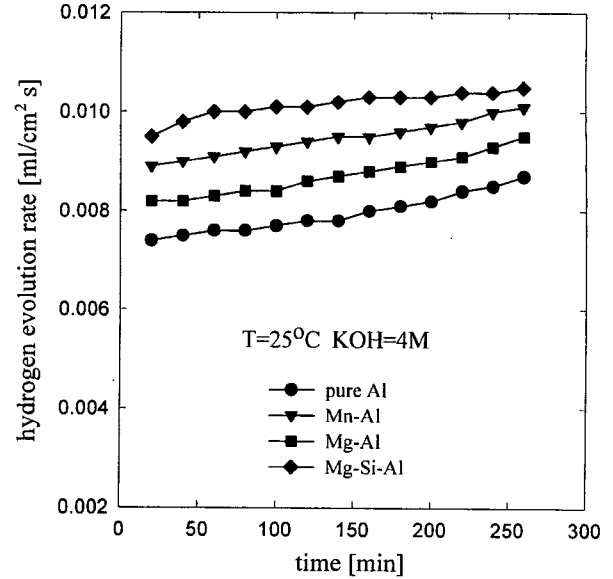


Fig. 2. Variation of hydrogen evolution rate with the dissolved time of four species of aluminum.

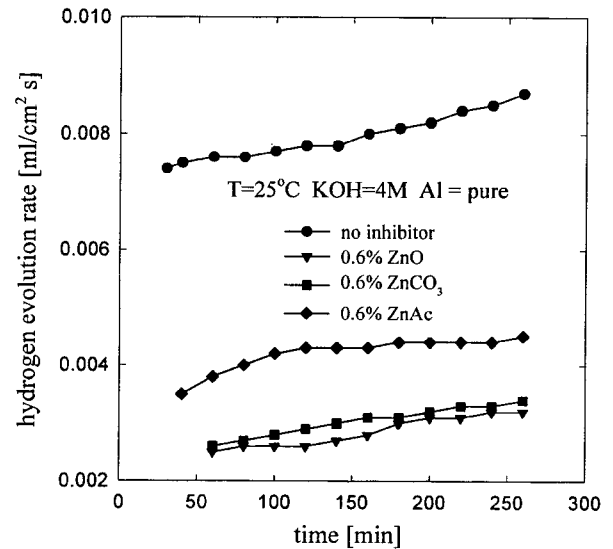


Fig. 3. Variation of hydrogen evolution rate with the dissolved time of the pure aluminum in 4 M KOH solution added with 0.6 wt% inhibitors.

알 수 있다. 하지만 D.D. Macdonald⁶⁾등의 보고에 의하면 Ga과 In의 알루미늄 합금에 대한 수소발생량은 순수 알루미늄(99.99% 이상)보다 합금원소가 수소발생을 억제한다고 발표하였다. Hori 등¹⁰⁾의 발표에도 Zn, Sn, Ga, Bi 등의 합금원소가 수소발생을 억제하는데 있어서 우수하다고 발표하였다. 따라서 Zn, Sn, Ga, Bi, In, 등의 합금은 수소발생속도를 감소시킬 수 있을것으로 판단되나 Drazic등¹⁷⁾의 연구에서 발표한 바와 같이 Mg, Mn, Si, Fe, Cu 등의 합금원소는 부반응 억제효과가 없거나 크지 않는 것으로 판단된다.

3.2. 반응억제제의 영향

Fig. 3은 세종류의 억제제 ZnO, ZnCO₃, ZnAc를 첨가한 경

우에 대한 수소발생속도의 변화거동을 측정하여 도시한 그림이다. 이 실험과정에서 Mn-Al합금, Mg-Al합금, Mg-Si-Al합금은 반응이 진행한 15분 후 시편 표면에 억제제로 인한 감청색의 얇은 막이 생성되었다. 그러나 반응시간이 지날수록 시편의 얇은 막은 점차 두꺼워졌으며 회색빛이나 검정색으로 변화였고 전극표면에서 떨어짐을 관찰하였다. 순수알루미늄의 전극 표면은 초기에는 아주 얇은 회색의 막이 생성되었으며 반응시간이 경과함에 따라 짙은 회색으로 변화하였다. Fig. 3에 나타난 수소발생속도는 Fig. 2에서와 마찬가지로 시간이 경과하더라도 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 억제제를 첨가하지 않은 Fig. 2와 비교하면 아연화합물 첨가제가 전해질에 첨가되면 수소발생속도가 감소함을 알 수 있다. 아연화합물 종류에 따라 수소발생속도는 약간의 차이를 가진다. 이것은 첨가제의 억제효과와 알루미늄에 흡착하는 아연막의 상태 차이에 의한 것으로 보인다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 첨가제를 넣지 않은 경우의 수소발생속도는 약 0.008 ml/cm²s이지만 ZnAc를 첨가한 경우는 약 0.0042 ml/cm²s, ZnCO₃ 또는 ZnO 첨가인 경우는 각각 0.003 ml/cm²s와 0.0028 ml/cm²s인 것으로 측정되었다. 따라서 강염기성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기전지에 아연계 반응억제제를 첨가하면 수소발생 부반응을 약 63~65%정도 저감시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 세종류의 반응억제제 중 ZnAc는 ZnO와 ZnCO₃ 억제제에 비해 부반응인 수소발생속도를 억제하는 효과가 낮게 나타남을 알 수 있다. 이 결과를 Fig. 2의 합금에 따른 수소발생속도와 비교해 보면 합금보다는 억제제를 첨가하는 것이 경제적인 면이나 부반응인 수소발생을 억제하는데 효과적이라고 판단된다.

3.3. 억제제 농도의 영향

Fig. 4는 억제제 농도와 수소발생속도와의 관계를 비교한 그림이다. 이 그림에 의하면 억제제농도가 증가할수록 수소발생속도는 감소하는 경향을 가진다. 이것은 억제제 농도가 증가할수록 억제 효과가 크다는 사실을 의미한다.¹⁸⁾ 전류부하가 없는 경우에는 ZnO를 첨가하지 않으면 0.008 ml/cm²s의 수소가 발생하지만 0.3 wt% 또는 1.2wt%의 농도로 ZnO를 첨가하면 0.004

ml/cm²s 또는 0.0015 ml/cm²s의 수소가 발생하므로, 부반응 억제효과가 각각 50%와 81%에 달하는 사실을 확인할 수 있다. 또한 36.4 ml/cm²의 전류부하가 있는 경우에서도 0.9 wt%의 ZnO 첨가에 의해 수소발생 부반응의 0.0125 ml/cm²s에서 0.0073 ml/cm²s로 감속되어 약 42%의 억제효과를 나타내었다. 특히 ZnO 억제제 농도가 0.6%이내의 저농도에서는 급격한 저감효과를 나타내었으며, 고농도에서는 완만한 효과를 나타내고 있다. 따라서 ZnO의 농도가 증가할수록 수소발생이 억제되는 효과를 관찰할 수 있었다.

3.4. 전해질 온도의 영향

Fig. 5에 나타난 바와 같이 수소발생속도는 ZnO 반응억제제의 첨가 여부에 관계없이 전지의 전해질 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 알루미늄염의 용해도 증가와 그에 따른 알루미늄 표면의 막두께에 주는 영향때문으로 판단된다. 알루미늄 표면의 막은 온도에 따라 변화하며 높은 온도에서 더욱 얇아진다. 그러므로 막을 통해 OH⁻ 전달을 훨씬 쉽게 할 수 있으며 수소발생속도를 증가시키는 것으로 판단된다. 다만 상온에서 운전할 경우에는 수소발생속도가 극히 낮고 운전시간이 경과하더라도 수소발생속도가 일정하게 나타났다. 이 결과로부터 상온에서 운전할 때는 부반응이 적으며, 약 45°C 이상에서는 수소발생에 따른 에너지 손실이 크다는 사실을 알 수 있다. 알루미늄 전극반응은 발열반응이므로 열제거율이 현저히 낮으면 용액이 끓거나 과도한 수소가 발생하므로 온도를 알맞게 조절함으로써 수소발생에 따른 에너지손실을 줄일 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 5에서 수소발생속도는 전해질용액의 온도에 대해 지수증가함수임을 알 수 있다. 이 결과는 부반응인 수소발생속도에 대해 기술한 서론에서 반응속도상수의 온도함수식인 식 (2)와 Fig. 5가 잘 일치함을 보여주고 있다.

Fig. 5에서 ZnO를 첨가하지 않은 실험자료와 첨가한 실험자료를 비교하면 15°C나 25°C에 비해 45°C에서 ZnO 첨가에 의한 수소발생량의 억제효과가 큰 것으로 나타났다. 15°C 전해질에서 0.6 wt% ZnO의 첨가여부에 따라 0.0045 ml/cm²s에서

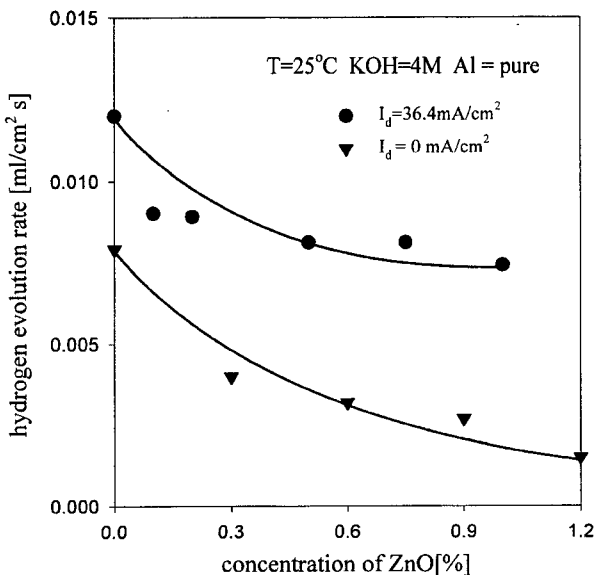


Fig. 4. Hydrogen evolution rates varied with the concentration of ZnO in electrolyte.

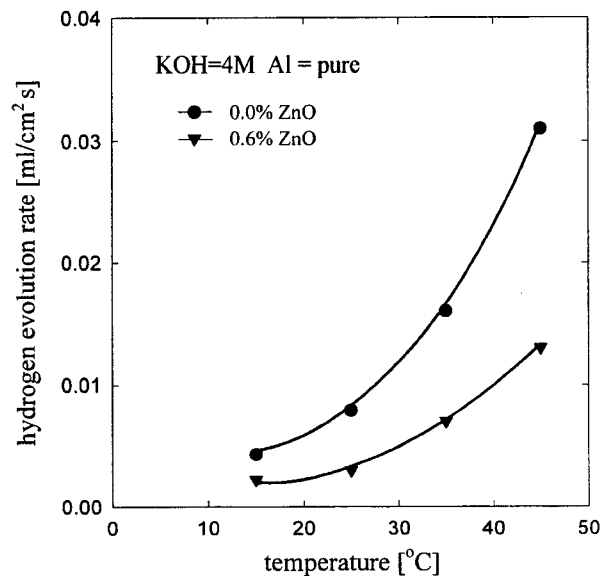


Fig. 5. Hydrogen evolution rates varied with the temperature of electrolyte.

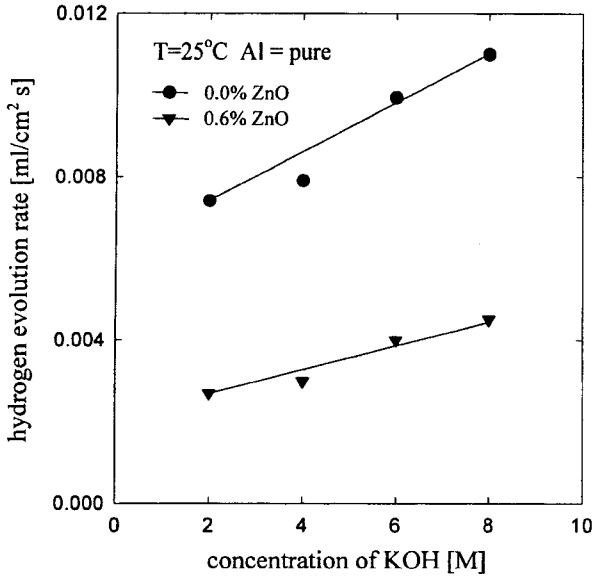


Fig. 6. Hydrogen evolution rates varied with the concentration of KOH.

0.002 ml/cm²s로 억제되어 약 55%의 감속효과를 보이나, 45°C 전해질에서는 0.031 ml/cm²s에서 0.013 ml/cm²s로 억제되어 약 58%의 감속효과를 보인다. 감속율은 상호 유사하지만 수소발생량은 15°C에서 0.0025 ml/cm²s, 45°C에서 0.018 ml/cm²s 만큼 감속되어 매우 큰 차이를 보인다.

3.5. KOH 농도의 영향

전해질의 농도 변화에 따른 수소발생속도의 변화는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 농도 증가에 따라 증가한다. 이것은 KOH 전해질 농도가 증가함에 따라 이온의 활동도가 증가하고, 이에 따라 알루미늄전극의 반응속도와 수소발생속도가 증가하기 때문으로 판단된다. KOH 전해질 농도가 증가하면 알루미늄 표면의 막이 얇아져 전극표면과 용액사이에 알루미늄의 용해생성물(Al³⁺)과 전해질 반응물(OH⁻)의 접촉이 용이하기 때문이다. 수소발생속도는 OH⁻에 대해 1차 선형증가함수임을 알 수 있다. 반응속도식을 기술한 서론에서 수소발생 반응속도식인 식 (1)의 반응차수(n)가 1임을 실험적으로 규명한 결과이다. Fig. 6에서 반응억제제의 첨가에 따른 수소발생속도의 변화거동을 살펴보면, ZnO를 첨가하지 않은 전해질에서는 첨가한 전해질에 비해 KOH 농도가 증가함에 따른 수소발생속도의 증분이 다소 큼을 알 수 있다. 다시 말해, KOH 즉 OH⁻가 고 농도일수록 이온 활동도에 따른 ZnO의 수소발생 억제효과가 우수하다는 의미이다.

3.6. 부하전류밀도의 영향

Fig. 7은 반응억제제를 첨가하지 않은 전해질과 0.5 wt%의 ZnO 억제제를 첨가한 전해질에서 부하전류밀도를 변화시키면서 측정된 수소발생속도 변화이다. 수소발생속도는 전류밀도에 대해 선형적으로 비례증가하는 함수이다. 이 실험결과는 서론에서 식 (1)에 기술한 바와 같이 Faraday법칙에 따르고 있다고 말할 수 있다. Fig. 7에서도 지금까지의 실험결과와 마찬가지로 ZnO 반응억제제를 전해질에 첨가함으로써 부반응인 수소발생을 상당량 제어시킬 수 있다는 사실을 발견할 수 있다. 특히 저전류 부하 보다 전류밀도가 큰 경우에서 수소발생량이 크게 감소하

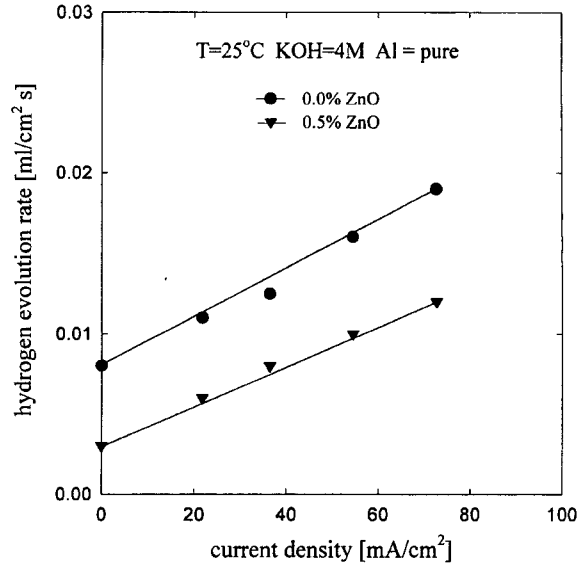


Fig. 7. Hydrogen evolution rates varied with current density loaded to cell.

고 있다.

4. 결 론

알루미늄 합금과 전해질첨가물의 종류를 변화시키면서 KOH 강염기성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 단위전지에서 수소발생속도를 제어할 수 있는 방법에 대해 조사하였다. 본 연구의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 순수알루미늄의 수소발생속도가 가장 낮고, Mn 또는 Mg를 함유한 합금은 상대적으로 높게 측정되었다.
- 2) KOH 전해질에 ZnO를 포화농도까지 첨가하면 수소발생속도를 50% 정도로 억제시킬 수 있는 반면에, ZnAc는 반응억제제로서 부적합한 것으로 나타났다.
- 3) 반응억제제의 첨가 여부에 관계없이 수소발생 부반응속도는 상호 1차 비례관계를 가지며, 두 반응속도는 KOH 농도를 상승함에 따라 1차 선형함수로 증가하였으며, 전해질 온도를 상승함에 따라 지수함수로 증가하였다.
- 4) ZnO의 반응 억제효능은 고온 및 고알칼리도의 전해질에서 더욱 우수하게 나타났다.
- 5) 수소발생속도는 전류밀도에 대해 1차 선형비례함수로 나타나, Faraday법칙에 따르는 경향임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. F. Blurton and A. F. Sammells, *J. Power Sources*, **4**, 263 (1979).
2. R. T. Foley and T. H. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 3, 464 (1982).
3. A.R. Despic, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 191 (1985).
4. E. Budevski, A. R. Despic, and K. Krsmanovic, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 323 (1989).
5. L. Bockstie, D. Trevethan, and S. Zaromb, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 14, 267 (1963).
6. D. D. Macdonald, S. Real, and M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 10, 2397 (1988).
7. I. J. Albert, M. A. Kulandainathan, M. Ganesan, and V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 547 (1989).

8. 연노모 등, "담속재료", 기전연구사, 415 (1994).
9. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic, and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527 (1976).
10. Y. Hori, J. Takao, and H. Shomon, *Electrochim. Acta*, **30**, 1121 (1985).
11. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter, and G. M. Scamans, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2970 (1987).
12. M. Kendig, M. Cunningham, S. Jeanjaquet, and D. Hardwick, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 11, 3721 (1997).
13. 이승익, "Aluminum-air cell용 Al-Anode 특성에 관한 연구", 석사학위논문, 고려대학교 (1994).
14. M. Paramasivam, G. Suresh, B. Muthuramalingam, S. Venkatakrishna Iyer, V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 452 (1991).
15. R. S. M. Patnaik, S. Ganesh, G. Ashok, M. Ganesan, and V. Kapali, *J. Power Sources*, **50**, 3, 331 (1994).
16. 심은기, "알루미늄-공기 단위전지의 반응특성에 관한 연구", 박사학위논문, 경남대학교 (2000).
17. D. M. Drazic, J. P. Popic, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 43 (1999).
18. M. M. Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 433 (1998).